

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-086260

(43)Date of publication of application : 18.03.1992

(51)Int.Cl.

B32B 27/32

B32B 27/28

B65D 1/09

(21)Application number : 02-203244

(71)Applicant : TOYO SEIKAN KAISHA LTD

(22)Date of filing : 31.07.1990

(72)Inventor : SAKANO KOZABURO

YAMAGUCHI YUJI

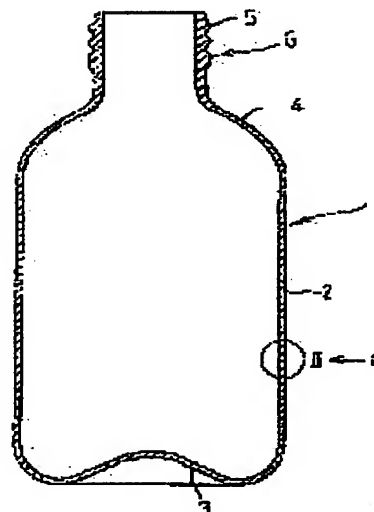
IWAMOTO TOSHIYUKI

(54) PLASTIC CONTAINER OF MAT-SHAPED APPEARANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide securely the outer face of a plastic container with the superior mat-shaped or frost-like appearance by forming the outer face of the plastic container with a blended material composed of a specified ethylene-propylene block copolymer and high density polyethylene.

CONSTITUTION: An ethylene-propylene block copolymer used for a blended material is composed of a homopropylene polymerized block and an ethylene containing polymerized block bonded therewith, and ethylene is contained in the ethylene containing block at the ratio of 3-10wt.%. As for high density polyethylene as the other component, the component in the range of 0.94-0.97g/cc density and 0.2-0.8g/10min. MFR is especially suitable. The block copolymer and high density polyethylene are used at the weight ratio of 9:1 to 5:5. The container is preferably a multi-layer container and is composed of an outer layer 10 formed with the blended material and an inner layer 11 composed of another olefin resin. As for said another olefin resin, the resin composed of propylene family resin is good for use, and particularly when the resin composed of an ethylene propylene random copolymer is used for an innermost layer, remarkable advantage can be achieved in respect of appearance characteristics.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平4-86260

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)3月18日

B 32 B 27/32

1 0 3

8115-4F

27/28

1 0 2

6122-4F

B 65 D 1/09

6671-3E B 65 D 1/00

B

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑮ 発明の名称 マット状外観を有するプラスチック容器

⑯ 特 願 平2-203244

⑰ 出 願 平2(1990)7月31日

⑱ 発 明 者 坂 野 弘 三 郎 神奈川県横浜市磯子区杉田6-4-15

⑲ 発 明 者 山 口 裕 司 神奈川県川崎市多摩区登戸3028

⑳ 発 明 者 岩 本 敏 行 東京都大田区北嶺町41-7

㉑ 出 願 人 東洋製罐株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 鈴木 郁男

明 細 書

1. 発明の名称

マット状外観を有するプラスチック容器

2. 特許請求の範囲

(1) プラスチック容器の少なくとも外表面をエチレン含有量が3乃至10重量%でメルトフローレートが0.8乃至10g/10分のエチレン-プロピレン-ブロック共重合体と高密度ポリエチレンとを含有するブレンド物で形成したことを特徴とするマット状外観を有するプラスチック容器。

(2) エチレン含有量が3乃至10重量%でメルトフローレートが0.8乃至10g/10分のエチレン-プロピレン-ブロック共重合体と高密度ポリエチレンとを含有するブレンド物から成る外層と、エチレン含有量が1乃至8重量%でメルトフローレートが1ないし5g/10分のエチレン-プロピレン-ランダム共重合体から成る内層との積層体で形成されていることを特徴とするマット状外観を有するプラスチック容器。

(3) 前記ブレンド物がエチレン-プロピレン-ブ

ロック共重合体と高密度ポリエチレンとを9:1乃至5:5の重量比で含有するブレンド物であることを特徴とする請求項(1)または(2)記載のプラスチック容器。

(4) 前記内層と外層との間にエチレン-ビニルアルコール共重合体を含有する中間層が設けられた積層体で形成されていることを特徴とする請求項(2)記載のプラスチック容器。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、マット状外観を有するプラスチック容器に関し、より詳細には、スリガラス容器に似たマット状のボカシ感と高級感を有するプラスチック容器に関する。

(従来の技術)

プラスチック容器は、軽量でしかも耐衝撃性や他の機械的性質にも優れていることから、ガラス製容器に代わって種々の内容物に対する包装容器として広く使用されるに至っている。特にポリエチレンやポリプロピレン等のオレフィン樹脂から

なるブロー成形容器は価格も比較的安価でしかも成形も容易であることから多くの需要がある。

ところで、ガラス容器としてスリガラス容器が広く使用されていたように、プラスチック容器においても、マット状乃至フロスト状の外観を持った容器に対する強い要望がある。この種のマット状乃至フロスト状外観の容器は、一種のボカシ感、重厚感、高級感等があり、化粧品、トイレタリー製品、その他の家庭用品等を充填する包装容器の分野で特に望まれている。

従来、プラスチック容器にマット状乃至フロスト状の外観を付与するために一般に採用されている技法は、ブロー成型等の成形金型のキャビティ表面にサンドブラスト加工を行い、キャビティ表面に形成された凹凸模様を成形されつつあるプラスチック容器外面に転写させる方法である。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、この方法では成形金型のキャビティ表面にサンドブラスト加工を行うという格別の手段が必要であると共に、成形される容器に満

足すべきマット状乃至フロスト状の外観が得られないと言う欠点が多だ認められる。

この欠点は、熔融状態にあるプラスチックが金型表面と接触して冷却される際、金型表面の凹凸模様が忠実に容器表面に再現されないと言う問題や、金型表面の凹凸模様が忠実に容器表面に再現された場合にも尚満足すべきマット状乃至フロスト状の外観が発現されないと言う問題とが絡んでいるためと思われる。この問題に関連するが、ガラスの場合には完全な非晶質であるが、プラスチックの場合は程度の差はあれ結晶性であること、及びガラスの場合には完全に透明であるが、プラスチックの場合は内部ヘイズ(曇度)を有することが想起されるべきである。

本発明者らは、特定の樹脂組成物、即ち特定のエチレン-プロピレン-ブロック共重合体と高密度ポリエチレンとを一定の重量比で含有するブレンド物を用いてプラスチック容器に成形するときには、マット状外観を有するプラスチック容器が確実にしかも再現性良く得られることを見だし

- 3 -

た。

即ち、本発明の目的は、マット状乃至フロスト状の外観を有し、一種のボカシ感、重厚感、高級感等があるオレフィン樹脂製のプラスチック容器を提供するにある。

本発明の他の目的は、成形金型のキャビティ表面にサンドブラスト加工を行うという格別の手段を必要とせず、しかも優れた成形性を以て製造可能なマット状乃至フロスト状の外観を有するオレフィン樹脂製のプラスチック容器を提供するにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明によれば、プラスチック容器の少なくとも外表面をエチレン含有量が3乃至10重量%、特に5乃至9重量%でメルトフローレートが0.8乃至10 g/10分のエチレン-プロピレン-ブロック共重合体と高密度ポリエチレンとを、好ましくは9:1乃至5:5の重量比で含有するブレンド物で形成したことを特徴とするマット状外観を有するプラスチック容器が提供される。

- 5 -

- 4 -

本発明によればまた、エチレン含有量が3乃至10重量%、特に5乃至9重量%でメルトフローレートが0.8乃至10 g/10分のエチレン-プロピレン-ブロック共重合体と高密度ポリエチレンとを、好ましくは9:1乃至5:5の重量比で含有するブレンド物から成る外層と、エチレン含有量が1乃至8重量%、特に1乃至6重量%でメルトフローレートが1ないし5 g/10分のエチレン-プロピレン-ランダム共重合体から成る内層との積層体で形成されていることを特徴とするマット状外観を有するプラスチック容器が提供される。

(作用)

本発明は、プラスチック容器の少なくとも外表面を、特定のエチレン-プロピレン-ブロック共重合体と高密度ポリエチレンとのブレンド物で形成すると、容器形成用の成型型表面にサンドブラストによる凹凸が形成されているか否かにかかわらず、優れたマット状乃至フロスト状の外観をプラスチック容器外面に確実に与えることができる

- 6 -

という置くべき知見に基づくものである。

本発明で、種々のプロピレン系樹脂の内でも、特にエチレン-プロピレン-ブロック共重合体を選択するのは、このエチレン-プロピレン-ブロック共重合体は後述するポリエチレンとの相溶性に優れていると共に、高密度ポリエチレンとの組み合わせで優れたマット状乃至フロスト状の外観を付与し得るという特異な作用を示すことによる。例えば、通常のホモポリプロピレンはポリエチレンとの相溶性が概して悪く、容器内部ヘイズを著しく低下させたり、容器の耐衝撃性等の機械的特性を低下させる傾向がある。一方、エチレン-プロピレン-ランダム共重合体は後述するポリエチレンと組み合わせた場合でさえも、表面に透明感があり、マット状乃至フロスト状の外観が殆ど発現しない。

また、エチレン-プロピレン-ブロック共重合体に組み合わせるポリエチレンとして、高密度ポリエチレンを選ぶことも重要である。ポリエチレンとして、低密度ポリエチレンを用いる場合には、

- 7 -

ン-プロピレン-ブロック共重合体が固化、結晶化し、次いで高密度ポリエチレンが固化結晶化すると思われる。高密度ポリエチレンでは、溶融状態から結晶状態に転移するとき、結晶化度の高い状態、即ち密度の高い状態に転移するため、冷却が最初に行なわれる容器表面では、体積収縮に伴う凹凸模様の生成と、分散相結晶化に伴う乳濁化とが生じるものと認められる。プラスチック容器におけるマット状乃至フロスト状外観の生成には、外表面上の光線散乱的要因と、器壁内部の光線透過及び光線散乱のバランス上の要因との二つの要因があるが、本発明の容器では、上記微細構造の生成により、優れたマット状乃至フロスト状外観が得られると思われる。

本発明に用いるエチレン-プロピレン-ブロック共重合体は、3乃至10重量%のエチレン含有量及び0.8乃至10g/10分のメルトフローレート有することが重要である。エチレン含有量が上記範囲よりも低いと、高密度ポリエチレンとの相溶性が悪くなり、満足すべきマット状乃至フ

その相手として上記エチレン-プロピレン-ブロック共重合体を選んだとしても、表面に透明感があるものしか得られず、マット状乃至フロスト状の外観が殆ど発現しない。

本発明において、プラスチック容器の少なくとも外表面を、特定のエチレン-プロピレン-ブロック共重合体と高密度ポリエチレンとのブレンド物で形成すると、優れたマット状乃至フロスト状の外観をプラスチック容器外面に確実に与えることができるという事実は、多くの材料からの選択と多数の実験結果とから現象として見いだされたものであり、その理論的根拠は未だ十分明かではないが、本発明者らは次のようなものと推定している。本発明のブレンド物では、主体となるエチレン-プロピレン-ブロック共重合体が連続したマトリックスの形で存在し、これに対して適度の相溶性を有する高密度ポリエチレンが適度の粒度の分散相として存在するものと思われる。溶融状態のブレンド物が型表面と接触しその沸点以上の温度から冷却され始めると、先ず高融点のエチレ

- 8 -

ロスト状外観が得られなく、上記範囲よりも高いと高密度ポリエチレンとの相溶性が良くなり過ぎて、やはり満足すべきマット状乃至フロスト状外観が得られなく、また容器の耐熱性や機械的性質も低下する傾向がある。一方、メルトフローレートが上記範囲よりも低いと、成形性が低下するため、マット状乃至フロスト状外観が発現しにくくなり、上記範囲よりも大きいと、樹脂の溶融流動性が高すぎて、やはり満足すべきマット状乃至フロスト状外観が得られなく、また容器の機械的性質も低下する傾向がある。

本発明では、エチレン-プロピレン-ブロック共重合体と高密度ポリエチレンとを9:1乃至5:5の重量比で用いることが好ましい。高密度ポリエチレンの含有量が上記範囲よりも少ないと、前述した微細分散構造の形成が困難となつて、満足すべきマット状乃至フロスト状外観が得られなく、高密度ポリエチレンの含有量が上記範囲よりも多いと、両成分の相溶性が悪くなって、やはりマット状乃至フロスト状外観が発現しにくくなる。

- 9 -

- 10 -

本発明の容器では、上記ブレンド物が容器の外表面に存在するという条件下で任意の層構成を取り得るが、この容器は、上記ブレンド物の単層からなっている、或いは上記ブレンド物と他の樹脂層との多層構造物からなっている、特に好適な容器は、上記ブレンド物から成る外層と、エチレン含有量が1乃至8重量%でメルトフローレートが1ないし5g/10分のエチレン-プロピレン-ランダム共重合体から成る内層との積層体で形成されている。内層を構成する上記共重合体、即ちエチレン含有量が1乃至6重量%でメルトフローレートが1ないし5g/10分のエチレン-プロピレン-ランダム共重合体は、透明性に特に優れているため、ブレンド物との組み合わせで特に重厚感と深みとのあるマット状乃至フロスト状外観が得られる。

(発明の好適態様)

本発明のプラスチック容器の一例を示す第1図において、この容器1は、胴部2、胴部2の下端に連なり、一般に容器素材(ポリソン)のピンチ

オフにより形成された底部3、及び胴部2の上端に胴部4を介して連なり、蓋体(図示せず)と密封係合される口部5を含む蓋取付部6からなる。この容器1の少なくとも外面は、エチレン-プロピレン-ブロック共重合体と高密度ポリエチレンとのブレンド物で形成されており、第1図の場合容器壁はブレンド物単層からなる。

本発明のブレンド物に用いるエチレン-プロピレン-ブロック共重合体は、一般に、ホモプロピレン重合ブロックと、これに結合したエチレン含有重合ブロックとからなる。エチレン含有重合ブロックはエチレン単独のホモポリエチレンブロックからなっている、エチレンを主体とするエチレンとプロピレンとのランダム共重合ブロックからなっている、要するに、エチレン含有ブロック中にエチレンが、3乃至10重量%の量で含有されていればよい。この共重合体におけるMFRは、前述した0.8乃至10g/10minの範囲内にある。

本発明のブレンド物に用いる他方の成分である

- 11 -

- 12 -

高密度ポリエチレンとしては、それ自体公知の任意のものが使用されるが、本発明の目的には、密度が0.94乃至0.97g/ccで、MFRが0.2乃至0.8g/10minの範囲にあるものが特に適している。

前記ブロック共重合体と高密度ポリエチレンとは、9:1乃至5:5、特に8:2乃至7:3の重量比で用いる。後者の8:2乃至7:3の重量比で用いると特に高級なフロスト感が得られる。このブレンド物には、勿論それ自体公知の任意の配合剤、例えば滑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤(染料)、安定剤等をそれ自体公知の処方に従って配合することができる。

本発明の容器は、勿論2層、3層、或いはそれ以上の多層容器であることが好ましい。この容器の多層構造の一例を示す第2図において、この容器は前記ブレンド物からなる外層10と他のオレフィン樹脂からなる内層11とから成る。他のオレフィン樹脂は、プロピレン系樹脂からなるのが良く、特に前述したエチレン-プロピレン-ラン

ダム共重合体から成るものを最内層に使用すると、外観特性の点で顕著な利点が達成される。

容器の多層構造の他の例を示す第3図において、この容器は前記ブレンド物からなる外層10と他のオレフィン樹脂からなる内層11と両者の間に介在するガスバリアー性樹脂の中間層12とから成る。中間層12と内外層10、11との間には一般に接着層13が介在している。内層のオレフィン樹脂は、プロピレン系樹脂からなるのが良く、特に前述したエチレン-プロピレン-ランダム共重合体から成るものを使用するのが良いのは第3図の場合と同様である。

この具体例において、ガスバリアー性樹脂としては、一般に酸素透過係数(PO_2)が $5.5 \times 10^{-12} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下、特に $4.5 \times 10^{-12} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下で、しかも上述した透明性を有するものが好適に使用され、特にエチレン含有量が20乃至50モル%で且つ未ケン化ビニルエステル残基の含有量が5モル%以下のエチレン-ビニルアルコール共重合体や、炭素数100個当

- 13 -

- 14 -

りのアミド基の数が3乃至30個、特に4乃至25個の範囲で含有されるホモポリアミド、コポリアミドまたはそのブレンド物が好適に使用される。特にポリアミドとしては、脂肪族酸と芳香族ジアミン類との重縮合物、例えばメタキシリレンジアミンとアジピン酸の重縮合物等があげられる。勿論、上述したエチレン-ビニルアルコール共重合体とポリアミドとはブレンド物の形で使用することもできるし、このものの本質を損なわない範囲内、例えば20重量%以下の範囲内で、他の熱可塑性樹脂、例えばポリオレフィンやポリオレフィンとの間の接着性を付与する樹脂等をブレンドとして用いることもできる。

ガスバリアー性樹脂と、内外層との間に接着性がない場合には、両樹脂層の間に、酸変性オレフィン樹脂、例えば無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、無水イタコン酸等のエチレン系不飽和カルボン酸乃至はその無水物でグラフト変性されたポリエチレン、ポリプロピレン等の接着剤層を介在させることが好ましい。この接着剤層を

- 15 -

れたものも使用できる。

本発明のプラスチック容器は、優れたマット状乃至フロスト状表面を有し、グロス(JIS K 7105に準拠、入射角60°)が30以下%、特に20%以下にすることができ、これによって、重厚或いは高級感のある外観特性が得られる。

本発明の容器において、前述したブレンド物層は容器全体の厚みの少なくとも3%、好適には、5ないし95%を占めるのがよい。

実施例1

外層として、メルトフローレート(MFR)2g/10分、エチレン含有量が8モル%のプロピレン-エチレンブロック共重合体80重量%と密度0.96g/cm³の高密度ポリエチレン20重量%とのブレンド物を外層押出機に供給し、内層としてMFR3.0g/10分、エチレン含有量4モル%のプロピレン-エチレン共重合体を内容用押出機に供給して、2層パリソンを押出し、このパリソンを金型内で溶融ブロー成形して内容積約220mlのボトルを得た。

- 17 -

介在させる代わりに、上述した樹脂をガスバリアー層や内外表面層の少なくとも一方に含有させることができる。

容器の成形は、前述したブレンド物単層或いはブレンド物層と他の樹脂層とからなる積層体のパリソン、シート或いは有底プリフォーム等を用いてそれ自体公知の溶融成形法で行うことができる。例えば、第1図の容器は、単層或いは多層のパリソンを溶融押出しし、これを制金型内に供給し、その内部に流体を吹き込んで膨張させる、所謂ブロー成形で製造することができる。また、溶融押出しにより単層或いは多層のシートを製造した後、このシートを溶融状態にて、真空成形、圧空成形、プラグアシスト成形等に賦することにより、カップ状容器を製造することもできる。またブロー成形により、チューブ状容器も製造できる。容器の製造法は、この方法に限定されず、例えば溶融射出成形法によっても容器の製造が可能である。成形用金型としては通常の内面がフラットなものも使用できるし、型の内面に微細な凹凸が形成さ

- 16 -

このボトルの胴部壁厚は、外層が100μm、内層が900μmであった。

この容器は、スリガラス容器に非常に良く似た、重厚なマット感を有していた。

実施例2

外層として、メルトフローレート(MFR)2g/10min、エチレン含有量8モルパーセントのエチレン-プロピレンブロック共重合体50重量パーセントと密度0.96g/cm³の高密度ポリエチレン50重量パーセントとのブレンド物を外層用押出機に供給し、内層として、MFR3.0g/10min、エチレン含有量4モルパーセントのプロピレン-エチレン共重合体を内層用押出機に供給して、2層パリソンを押出し、このパリソンを金型内で溶融ブロー成形して、内容積約220mlのボトルを得た。

このボトルの胴部壁厚は、外層が100μm、内層が900μmであった。

金型にプラストがかかっているとより効果が出る事が確認された。

- 18 -

実施例 3

メルトフローレート (MFR) 2 g / 10 分、エチレン含有率が 8 モル % のプロピレン-エチレンブロック共重合体 90 重量 % と密度 0.96 g/cm³ の高密度ポリエチレン 10 重量 % とのブレンド物を外層用押出機に供給し、内層として MFR 1.2 g / 分、エチレン含有量 4 モル % のプロピレン-エチレン共重合体を内層用押出機に供給し、乾燥剤を記したエチレン-ビニルアルコール共重合体 (エチレン含有量 32 モル %) を中間層用押出機に供給し、マレイン酸グラフト変性ポリオレフィン接着剤層用押出機に供給し、スクラップ樹脂をスクラップ用押出機に供給して、6 層バリソンを押し出し、このバリソンを金型内で溶融ブロー成形して内容積約 220 ml の容器を得た。

このボトルの胴部壁厚は、外層から内層に向かって外層プロピレン-エチレンブロック共重合体層 90 μm、接着剤層 10 μm、エチレン-ビニルアルコール共重合体層 20 μm、接着剤層 10 μm、スクラップ層 230 μm、内層プロピレン

-エチレン共重合体層 40 μm であった。この容器は重厚感のある外観を生じ、ガスバリアー性も良好であった。

比較例 1

実施例 1 に使用したプロピレン-エチレンブロック共重合体を溶融ブロー成形して内容積約 220 ml のボトルを得た。このボトルは半透明であり、重厚感はなかった。

比較例 2

実施例 2 に使用した高密度ポリエチレンを溶融ブロー成形して内容積約 220 ml のボトルを得た。このボトルは半透明であり、重厚感はなかった。

参考例

ポリエチレンテレフタレート (PET) を延伸ブロー成形して内容積約 220 ml のボトルを得た。このボトル表面にシリカコーティングによるフロスト加工を施した。

以上の例の測定結果を表 1 に示した。

- 19 -

- 20 -

表 1 測定結果

	外層材料及び混合比	金型表面	60グロス (%)	水中光線透過率 %	肉厚 (mm)
実施例 1	PPブロック/HDP E (8/2)	70スト 鏡面	5 8	34 24	1
実施例 2	PPブロック/HDP E (5/5)	70スト	5	25	1
実施例 3	PPブロック/HDP E (9/1)	70スト	5	33	0.4
比較例 1	PPブロック	70スト 鏡面	5.5 6.5	42 40	1
比較例 2	HDP E	70スト 鏡面	6.5 7.5	21 22	1
比較例 3	PET表面フロスト加工		5.5	54	0.4

- 21 -

(発明の効果)

本発明によれば、プラスチック容器の少なくとも外表面をエチレン含有量が 5 乃至 9 重量 % でメルトフローレートが 0.8 乃至 1.0 g / 10 分のエチレン-プロピレン・ブロック共重合体と高密度ポリエチレンとを 9 : 1 乃至 5 : 5 の重量比で含有するブレンド物で形成したことにより、マット状乃至フロスト状の外観を有し、一種のボカシ感、重厚感、高級感等があるオレフィン樹脂製のプラスチック容器が提供され、しかも、成形金型のキャビティ表面にサンドブラスト加工を行うという格別の手段を必要とせず、しかも優れた成形性を以て、マット状乃至フロスト状の外観を有するオレフィン樹脂製のプラスチック容器が製造可能となった。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の多層プラスチック容器の一例を示し、

第 2 図及び第 3 図は、多層プラスチック容器の

- 22 -

数例の器壁の拡大断面図を示す。

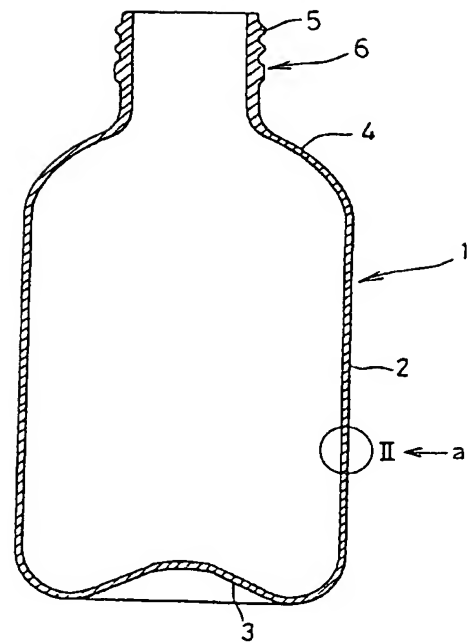
1…容器、2…胴部、3…底部、4…肩部、
5…口部、6…蓋取付部、10…外層。

特許出願人 東洋製罐株式会社

代理人 弁理士 鈴木 郁 男

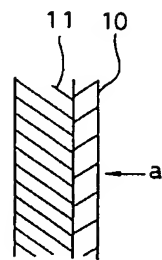


第 1 図



- 23 -

第 2 図



第 3 図

